

Каталитический синтез нуклеозидов
и других пребиотических производных
формамида при протонном облучении
метеоритов

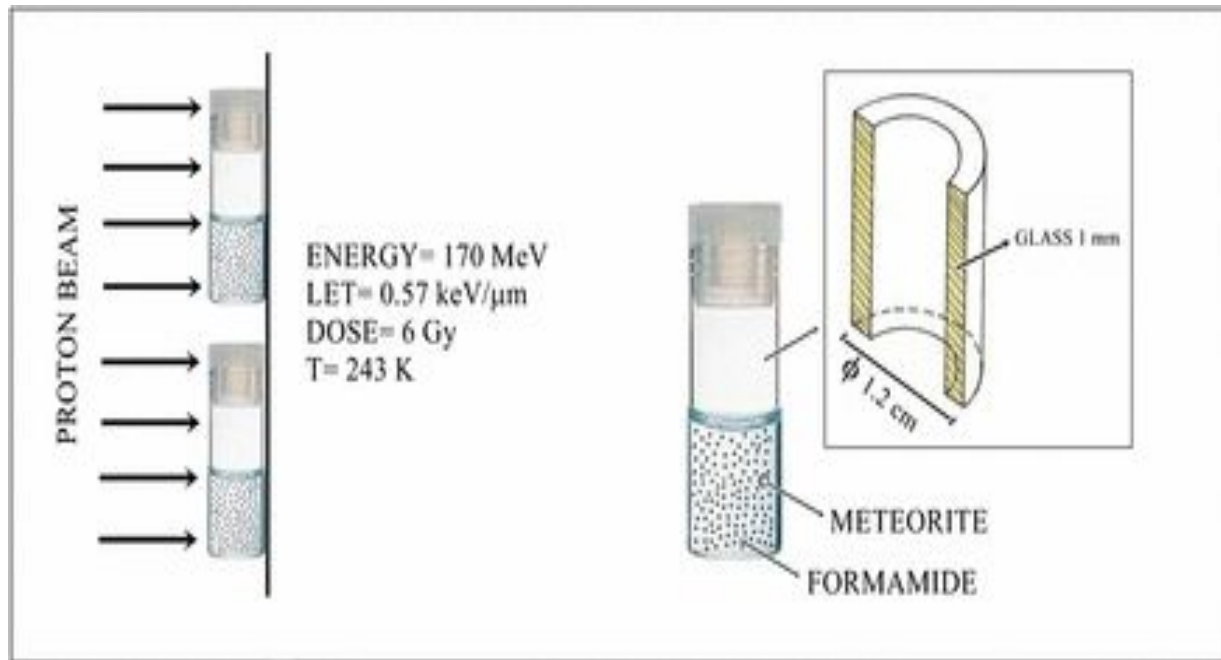
Презентацию подготовила:
Храмова Нелли
МБФ, 4 курс, группа 15-01

Начало экспериментальным исследованиям самопроизвольного зарождения жизни на Земле положил в 1953 г. так называемый эксперимент Миллера-Юри, в ходе которого под действием электрических разрядов (имитация молний) наблюдался спонтанный синтез аминокислот в газообразной смеси, аналогичной по составу первичной атмосфере Земли. Авторы считают, что жизнь на Земле появилась благодаря метеоритам, а первичным материалом являлись трехатомные молекулы цианистоводородной кислоты и воды, а также производный от них формамид, широко распространенный в межзвездной среде. В лабораторных условиях ученые подвергли молекулы формамида облучению протонами высоких энергий — они представлены в космосе довольно широко и вполне могли явиться фактором создания необходимых условий для запуска определенных каталитических процессов, в ходе которых возникли более сложные пребиотические структуры. Во время эксперимента наблюдался спонтанный синтез, в результате которого удалось получить сложные пребиотические соединения, участвующие в построении ДНК и РНК, — нуклеосахариды, сложные сахара, карбоксильные кислоты, аминокислоты и, главное, — нуклеозиды (цитидин, уридин, аденозин и тимидин). Для облучения использовались метеориты всех четырех разновидностей — железные, железнокаменные, хондритовые и ахондритовые. Продукты катализа изучались с помощью методов масс-спектрометрии. Обнаруженные HCN олигомеры свидетельствуют об образовании цианид-радикалов (CN[•]), необходимых для синтеза нуклеосахаридов. Авторы отвергают предположение, согласно которому первые живые организмы зародились в космосе, указывая на то, что для данного процесса необходима защищенная среда, которой являлась Земля. В то же время, они не исключают тот факт, что вместе с астероидами на поверхность нашей планеты могли попасть и первые микроорган-измы, которые под воздействием формамида начали мутировать, превращаясь в более сложные образования.

Форма́мид становится одним из наиболее интенсивно изучаемых предшественников для синтеза пребиотических соединений, потенциально имеющих значение для возникновения жизни. Форма́мид является вездесущая молекула во Вселенной. Он был обнаружен в галактических центрах, в областях звездообразования плотных молекулярных облаков, в большой массе молодых звездных объектов, в межзвездной среде и комет и спутников.

С помощью соответствующего минерала в качестве катализатора, различные пребиотические соединения одновременно синтезируются из формамида в термических условиях (при нагревании жидкого формамида между 333 и 453 К при атмосферном давлении). Были получены ДНК и РНК компоненты, аминокислоты, сахара, и карбоновые кислоты.

- После облучения, энергетические уровни возбужденных состояний формамида изучались на различных теоретических уровнях, предполагая образование активных азот- и углеродсодержащих радикальных частиц. Радикалы могут реагировать с образованием сложных и биологически активных органических соединений. В качестве примера, синтез пуриновых нуклеотидных оснований путем энергетически выгодным многоступенчатым добавлением цианида радикалов на формамид было предсказано на основе теории функционала плотности.). CN-радикал был обнаружен в межзвездном пространстве и в оболочках гигантских звезд. Кроме того, энергетические уровни возбужденных состояний формамида сильно изменены после взаимодействия с ионами металлов. Это может генерировать условия, энергетически выгодно увеличению структурной сложности конечных продуктов.
- Ставился вопрос: могут ли протоны и метеориты быть доброкачественной средой для формирования биомолекул из формамида? В результате, наблюдался беспрецедентный синтез нуклеозидов, нуклеиновых оснований и других пребиотических соединений на 170 МэВ протонного облучения формамида. Формирование нуклеозидов особенно примечательно ввиду известной трудностью получения этих ключевых компонентов нуклеиновых кислот в пребиотических условиях.



Формаид, смешанный с метеоритным порошком, облучали при 243 К с 170 МэВ протонами в течение 3 мин. Однородное поле протонов был ограничен $10 \times 10 \text{ см}^2$ системой коллиматора. Усредненный линейный перенос энергии (LET) был 0,57 кэВ / мкм, а расчетная поглощенная доза составляла 6 Гр. Были использованы в облучении формаида 11 метеоритов: железные, железо-каменные, хондритовые и ахондритовые. Продукты анализировали с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) после образования соответствующих триметилсилил эфиров (ТМС).

Полный набор нуклеотидных оснований ДНК и РНК молекул [урацил, цитозин, тимин, аденин и гуанин] был получен в различных выходах и селективностью в зависимости от метеорита, используемого в облучении. Железо-каменные, хондритовые и ахондритовые более активны, чем железные метеориты. Синтез тимина требует формальдегида. Формальдегид образуется "на месте" радикальной дегградации формамида. После того, как сформировался, он может добавиться на С-5 электрофильного положения урацила с получением 5-гидроксиметил урацила в качестве промежуточного продукта, который затем перегруппировывается на тимин.

Присутствие формальдегида далее подтверждается обнаружением различных моносахаридов, в том числе и пентозы [рибозы и 2'-дезоксиррибозы] и гексозы [глюкоза, 2'-дезоксиглюкоза, галактоза и манноза]. Также наблюдалось образование получением восстановления моносахаридов инозитола и арабита. Моносахариды и другие сахароподобные молекулы синтезируются в пребиотических условиях путем полимеризации формальдегида, так называемой формозной реакции, в альдольно-подобной конденсации, происходящие при выполнении обоих термических и радиационных условиях.

- . Одновременное присутствие нуклеотидных оснований и моносахаридов высказало мысль о возможности формирования нуклеозидов. Хотя синтез нуклеозидов путем облучения формамида менее эффективен, чем нуклеиновых оснований, их присутствие актуально, поскольку образование гликозидной связи остается одним из наиболее трудным процессом, чтобы быть достигнутым в пребиотических условиях.
- . Карбоновые кислоты с увеличением уровня структурной сложности являются ключевыми промежуточными продуктами многочисленных процессов и метаболических циклов, требуемых в клетке для производства энергии и для биосинтеза первичных и вторичных метаболитов. Различные карбоновые кислоты были идентифицированы в метеоритах. Облучение формамида дает 21 карбоновых кислот. Они включают в себя следующие: щавелевая, гликолевая, пировиноградной, молочная, малоновой, янтарная, щавелево-уксусной, гексановой, лимонная, каприловой, азелаиновая, лауриновой, пальмитиновой, стеариновая, и арахидоновая кислот.

Следует отметить, что одиночные минералы являются более эффективными в синтезе карбоновых кислот, чем нуклеиновые основания и, независимо от их химического состава, производят большое количество разнообразных производных.

В заключение, ученые обнаружили, что реакционная способность формамида достаточно высока, чтобы получить многообразие продуктов. Более быстрый распад продуктов реакции также возможен, что трудно оценить из-за сложности реакционной смеси. Во всяком случае, компромисс между синтеза / деградации является положительным. Поток космических лучей в атмосфере Земли были смоделированы за всю историю планеты на основе солнечной активности, а также на оценках формирования галактических звезд. На основе этих исследований пришли к выводу, что поверхность Земли была хорошо защищена от космических лучей на протяжении всей своей истории толстой атмосферой. В этих условиях, биомолекулы, такие как аминокислоты, могли быть синтезированы в атмосфере, как показано во время протонном облучении газовых смесей, моделирующих изначальную Земли.

Взятые вместе, эти результаты позволяют считать, что соответствующие добиологические процессы с получением сложных молекул, как нуклеозиды, могли произойти в среде, шире, чем ранней Земли, возможно, охватывая более мелкие блуждающие тела Солнечной системы.